

## 明細書

## 排ガス浄化触媒用ハニカム担体及びその製造方法

## 技術分野

本発明は、各種の排ガス、特に、排ガス中に $\text{NO}_x$ が含まれる、自動車用の排ガスを浄化する触媒を担持するための担体及びその製造方法に関する。

## 背景技術

各種の燃焼排ガスの浄化装置のなかで、特に現在広く使用されている自動車排ガス浄化装置に使用される触媒を担持するためのハニカム担体に要求される主な特性は、所謂、耐熱性や耐熱衝撃性である。これは、排ガス中の未燃焼炭化水素や一酸化炭素の触媒酸化反応により急激な発熱が生じるために、 $850^\circ\text{C}$ 以上の高温度になるため、高い耐熱性が必要である。また、耐熱衝撃性は、このような急激な発熱による温度上昇のために、ハニカム内に引き起こされる熱応力により亀裂や破壊に耐える性質である。耐熱衝撃性は、熱膨張係数が小さいほどその耐久温度差が大きい。

このような耐熱性や耐熱衝撃性の要求のために、従来、ハニカム担体の材質としては、各種のセラミックスが提案されているものの、もっぱらコーージェライト材料が使用されている。コーージェライト材料が使用される主な理由は、コーージェライトが $1400^\circ\text{C}$ という高い耐熱性を有するとともに、セラミックスのなかでも熱膨張係数が極めて小さく、耐熱衝撃性が大きいことにある。

しかしながら、ハニカム担体の材質としてコーージェライト材料は、耐熱性や耐熱衝撃性についてはかなり優れた性質を有するが、一方で、環境上の問題からその除去が急務とされる窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を含有する排ガスの浄化する触媒担体として使用される場合に重要な難点を有する。すなわち、排ガス中の $\text{NO}_x$ の除去触媒として、通常、アルカリ金属やアルカリ土類金属成分を含む触媒が使用されるが、この場合、アルカリ金属やアルカリ土類金属の一部が、高温度下においては、担体であるコーージェライト内に浸透し、コーージェライトと反応する結果、

コーゼライトの劣化を招くとともに、触媒の損失をもたらすために排ガス中の $\text{NO}_x$ の除去の低下を引き起こす。これを防ぐために、触媒表面をシリカ( $\text{SiO}_2$ )で被覆する方法などが提案されているが、余分の工程を必要とし、コストの上昇を余儀なくする。

一方、燃費の向上や環境上の問題から、近年自動車の主流の燃焼方式になってきている、燃料をエンジン内に直接噴射する方式や燃料を稀薄燃焼させる方式では、排ガス中の $\text{NO}_x$ の除去は、炭化水素や一酸化炭素よりも特に重要な問題になっている。このため、排ガスの浄化触媒を担持するハニカム担体は、その材質としてコーゼライトに代わる材料が切望されている。

コーゼライト以外の材質として、WO 01/037971号公報には、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ムライト、アルミニウムチタネート（チタン酸アルミニウム）、リチウムアルミニウムシリケートなどのセラミックスが羅列されているが、これらはいずれも上記ハニカム担体の材料としては不十分である。すなわち、炭化ケイ素、ムライトなどは熱膨張係数が大きく耐熱衝撃性が劣る。また、窒化ケイ素、リチウムアルミニウムシリケートなどは耐熱性の点で性能として不十分である。

また、アルミニウムチタネートは、 $1700^\circ\text{C}$ を越える高温下でも優れた安定性、極めて小さい熱膨張係数、及び優れた耐熱衝撃性を有する。しかし、一方においては、結晶構造の異方性が大きいために結晶粒界に熱応力によるズレが生じ易いため機械的強度が小さいという欠点がある結果、壁厚の薄いセル密度の大きいハニカムの製造は困難であり、また自動車などに搭載され、高温下で機械的振動の負荷がかかる排ガス浄化用触媒担体としての使用は困難である。さらに、これらのアルミニウムチタネートなどは、通常 $800\sim 1280^\circ\text{C}$ の温度範囲に分解領域を有し、このような温度範囲を含む領域で長時間継続使用できないという問題点を有す。

#### 発明の開示

本発明は、特に、排ガス中に $\text{NO}_x$ が含まれる、自動車用の排ガスを浄化する触媒を担持するための担体であって、耐熱性、耐熱衝撃性、機械的強度、及び熱

分解耐性に優れ、かつアルカリ成分を含有する触媒に対する耐侵食性が高く、長期の使用でも劣化することのない耐久性に優れたハニカム担体、及びその製造方法を提供する。

本発明者は、上記課題を解決するために、チタン酸アルミニウムマグネシウム及びチタン酸アルミニウムに着目し、鋭意検討したところ次の新規な知見を得た。すなわち、チタン酸アルミニウムマグネシウムを形成する、Ti含有化合物、Al含有化合物及びMg含有化合物を所定の割合で含む混合物に対して、又はチタン酸アルミニウムを形成する、Ti含有化合物及びAl含有化合物を所定の割合で含む混合物に対して、特定のアルカリ長石、Mgを含むスピネル型構造の酸化物又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物を、所定の割合で添加した混合物を焼成して得られる焼結体は、自動車用の排ガスを浄化する触媒を担持するための担体として極めて優れることを見出した。

かくして、本発明の上記の焼結体からなるハニカム担体は、高い耐熱性と低熱膨張性に基づく耐熱衝撃性を維持しながら、従来のチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体、又はチタン酸アルミニウム焼結体と異なり、大きい機械的強度、熱分解耐性を有するとともに、この焼結体は、NO<sub>x</sub>を除去する触媒として、アルカリ金属やアルカリ土類金属成分を含む触媒を使用する場合も従来のコーゼライト材料のように劣化することがなく、長期にわたり安定して使用できるという知見が得られた。

かかる本発明は、上記新規な知見に基づいて完成されたものであり、次の要旨を有するものである。

(1) 排ガスを浄化させる触媒を担持するためのハニカム担体であって、該ハニカム担体の材質が、組成式： $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{(1+x)}O_5$ （式中、 $0 < x < 1$ ）で表わされるチタン酸アルミニウムマグネシウムにおけるMg、Al及びTiの金属成分比と同様の金属成分比率で含む、Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を含む混合物を酸化物換算量として100質量部と、組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石1～10質量部とを含有する混合物を1000～1700℃で焼成したチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体であることを特徴とする排ガス浄化触媒用ハニカム担体。

(2) 排ガスを浄化させる触媒を担持するためのハニカム担体であって、該ハニカム担体の材質が、 $\text{TiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ とを前者／後者のモル比率として40～60／60～40で含む混合物(X成分という)100質量部と、組成式：

$(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{AlSi}_3\text{O}_8$  (式中、 $0 \leq y \leq 1$ ) で表わされるアルカリ長石、Mgを含むスピネル型構造の酸化物、又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物(Y成分という)を1～10質量部と、を含有する原料混合物を1250～1700℃で焼成したチタン酸アルミニウム焼結体であることを特徴とする排ガス浄化触媒用ハニカム担体。

(3) Y成分が、 $(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{AlSi}_3\text{O}_8$  (式中、 $0 \leq y \leq 1$ ) で表わされるアルカリ長石と、Mgを含むスピネル型構造の酸化物及び／又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物と、の混合物である上記(2)に記載のハニカム担体。

(4) ハニカム担体が、壁厚0.05～0.6mm、セル密度15～124セル/cm<sup>2</sup>を有し、かつ隔壁の気孔率が20～50%、熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 以下である上記(1)～(3)のいずれかに記載のハニカム担体。

(5) 前記触媒が、排ガス中のNO<sub>x</sub>を除去するためのアルカリ金属又はアルカリ土類金属成分を含む上記(1)～(4)のいずれかに記載のハニカム担体。

(6) 排ガスが、燃料をエンジン内に直接噴射する方式又は燃料を稀薄燃焼させる方式の自動車の排ガスである上記(1)～(5)のいずれかに記載のハニカム担体。

(7) 組成式： $\text{Mg}_x\text{Al}_{2(1-x)}\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_5$  (式中、 $0 < x < 1$ ) で表わされるチタン酸アルミニウムマグネシウムにおけるMg、Al及びTiの金属成分比と同様の金属成分比率で含む、Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を含む混合物を酸化物換算量として100質量部、並びに組成式： $(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{AlSi}_3\text{O}_8$  (式中、 $0 \leq y \leq 1$ ) で表わされるアルカリ長石を1～10質量部含有する原料混合物を調製し、該原料混合物に成形助剤を加えて混練して押出成形可能に可塑化し、ハニカム体に押出成形後、1000～1700℃にて焼成することを特徴とする排ガス浄化触媒用ハニカム担体の製造方法。

(8)  $TiO_2$ と $Al_2O_3$ とを前者／後者のモル比率として40～60／60～40で含む混合物（X成分という）100質量部と、組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石、Mgを含むスピネル型構造の酸化物、又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物（Y成分という）1～10質量部と、を含有する混合物を調製し、該混合物に成形助剤を加えて混練して押出成形可能に可塑化し、ハニカム体に押出成形後、1250～1700℃にて焼成することを特徴とする排ガス浄化触媒用ハニカム担体の製造方法。

(9) 前記原料混合物に含まれる各成分の平均粒子径が10  $\mu m$ 以下である上記(7)又は(8)に記載の排ガス浄化触媒用ハニカム担体の製造方法。

(10) 排ガスを浄化させる触媒を担持したハニカム担体に排ガスを接触させる排ガスの浄化方法であって、該ハニカム担体の材質が、組成式： $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{1+x}O_5$ （式中、 $0 < x < 1$ ）で表わされるチタン酸アルミニウムマグネシウムにおけるMg、Al及びTiの金属成分比と同様の金属成分比率で含む、Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を含む混合物を酸化物換算量として100質量部と、組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石1～10質量部とを含有する混合物を1000～1700℃で焼成したチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体であることを特徴とする排ガスの浄化方法。

(11) 排ガスを浄化させる触媒を担持したハニカム担体に排ガスを接触させる排ガスの浄化方法であって、該ハニカム担体の材質が、 $TiO_2$ と $Al_2O_3$ とを前者／後者のモル比率として40～60／60～40で含む混合物（X成分という）100質量部と、組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石、Mgを含むスピネル型構造の酸化物、又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物（Y成分という）1～10質量部と、を含有する原料混合物を1250～1700℃で焼成したチタン酸アルミニウム焼結体であることを特徴とする排ガスの浄化方法。

発明の効果

本発明のハニカム担体は、高い耐熱性と低熱膨張性に基づく耐熱衝撃性を維持しながら、従来のチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体又はチタン酸アルミニウム焼結体とは異なり、大きい機械的強度、及び熱分解耐性に優れ、さらに触媒に対する耐食性に優れる。この結果、固定体及び移動体のいずれの燃焼源からの排ガス、特に、排ガス中に $\text{NO}_x$ が含まれる、自動車用の排ガスを浄化する触媒を担持するための担体として有効である。

本発明によるハニカム担体が、何故に、上記のように高い耐熱性と耐熱衝撃性を維持しながら、優れた機械的強度と熱分解耐性を有し、更には、 $\text{NO}_x$ を含有する排ガスを浄化するアルカリ金属成分を含む触媒担体として使用される場合にも劣化しないかについては、必ずしも明確でない。しかし、本発明のハニカム担体が、チタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体からなる場合、及びチタン酸アルミニウム焼結体からなる場合、それぞれ下記の理由によるものと推測される。

(A) 本発明のハニカム担体がチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体からなる場合には、その基本構造となるチタン酸アルミニウムマグネシウムの結晶は、その生成過程においてアルカリ長石が存在することにより、アルカリ長石が液相となる状態で生成されるために緻密な結晶が形成され機械的強度が向上する。また、アルカリ長石に含まれる $\text{Si}$ 成分は、焼成によってチタン酸アルミニウムマグネシウムを形成する際にチタン酸アルミニウムマグネシウム結晶格子に固溶するが、その際の $\text{Si}$ の固溶形態には6配位で存在して結晶粒内部で固溶するものと、4配位で存在して結晶粒表層部で固溶するものの2種類が考えられる。これはNMR（核磁気共鳴）測定によってチタン酸アルミニウムマグネシウム結晶中の $\text{Si}$ が6配位と4配位の2種類の状態で存在していることが観測された結果によっても裏付けられる。

すなわち、チタン酸アルミニウムマグネシウム結晶粒の内部に固溶する $\text{Si}$ は6配位で存在して4価であって、同じく6配位で2価の $\text{Mg}$ とペアとなって、両者でトータル6価となり、隣接する2つの6配位で3価の $\text{Al}$ （トータル6価）を置換する。この理由としては、電荷のバランスが保たれるためであることはもとより、イオン半径の相関からも説明できる。つまり $\text{Si}^{4+}$ と $\text{Mg}^{2+}$ のイオン半径はそれぞれ $0.54 \text{ \AA}$ と $0.86 \text{ \AA}$ 、であり、両者の平均イオン半径は $0.7$

0 Åとなることから、 $Al^{3+}$ のイオン半径の0.68 Åと近似したものとなり、 $Si^{4+}$ と $Mg^{2+}$ のペアによる2つの $Al^{3+}$ の占有はエネルギー的にも無理のない固溶状態になるためである。このように、 $Si$ と $Mg$ の同時存在によって、チタン酸アルミニウムマグネシウムは高温下でも各カチオン間のイオンの拡散を抑制でき、安定な結晶構造をとるため、優れた熱分解耐性を発現するものと考えられる。

一方、チタン酸アルミニウムマグネシウム結晶粒の表層部に固溶する $Si$ は6配位としてではなく4配位で存在する。これは表層部の $Si$ は酸素を共有する、いわゆる相手となるカチオンが少ないために、酸素の結合状態がより安定な4配位をとるためと考えられる。このように結晶粒の表層部に固溶する $Si$ はチタン酸アルミニウムマグネシウムの結晶を擬似的にコーティングする状態となり、本発明のハニカム担体がアルカリ金属を含む触媒担体として使用される場合にも、高温下におけるアルカリ成分による担体への侵食に対して優れた耐食性を有することとなり、長時間使用しても劣化しない特性をもたらすと考えられる。

(B) 本発明のハニカム担体がチタン酸アルミニウム焼結体からなる場合には、チタン酸アルミニウムを形成する混合物にアルカリ長石が添加されることで、チタン酸アルミニウムが生成する温度付近から液相となるアルカリ長石が存在するために、チタン酸アルミニウムの生成反応が液相下で起こり、緻密な結晶が形成され機械的強度が向上する。そして、アルカリ長石に含まれる $Si$ 成分は、チタン酸アルミニウムの結晶格子に固溶して $Al$ を置換する。 $Si$ は $Al$ よりイオン半径が小さいために周囲の酸素原子との結合距離が短くなり、格子定数は、純粋なチタン酸アルミニウムと比べて小さい値となる。その結果、得られる焼結体は、結晶構造が安定化して非常に高い熱的安定性を示すものとなって熱分解耐性が大きく向上するものと考えられる。

また、チタン酸アルミニウムを形成する混合物に対して、 $Mg$ を含むスピネル型構造の酸化物又は $MgO$ 若しくは焼成により $MgO$ に転化する $Mg$ 含有化合物を添加した場合には、緻密な焼結体を得ることができ、純粋なチタン酸アルミニウムと比べて非常に高い機械的強度を有する焼結体を形成できる。

更に、チタン酸アルミニウムを形成する混合物に対してアルカリ長石と、スピネル型構造の酸化物及び／又は $MgO$ 若しくは焼成により $MgO$ に転化する $Mg$

含有化合物を同時に添加した場合には、アルカリ長石に含まれるS i と、スピネル型構造の酸化物及びM g O若しくは焼成によりM g Oに転化するM g 含有化合物に含まれるM g が、チタン酸アルミニウム中において、主としてA l のサイトを置換する。これらの元素を単独で添加した場合には、本来3価で電荷のバランスが保たれているA l のサイトに、2価(M g)あるいは4価(S i)の元素が置換することになり、焼結体は電荷のバランスを保つために、M g を添加した場合には、酸素が系外へと放出されて酸素欠損を生じて電荷のバランスを保ち、S i を添加した場合には、S i は4価であるために、本来4価のT i が3価に還元することにより電荷のバランスをとるものと考えられる。

一方、M g はA l と比べて電荷が1小さく、S i はA l と比べて電荷が1大きいため、アルカリ長石とスピネル型構造の酸化物及びM g O若しくは焼成によりM g Oに転化するM g 含有化合物を同時に加えることによって電荷のバランスをとることができ、他の焼結体構成元素に影響を及ぼすことなく、固溶することができるものと考えられる。

特に、この場合、アルカリ長石と、スピネル型構造の酸化物及びM g O若しくは焼成によりM g Oに転化するM g 含有化合物と、を等モル数に近い割合で添加した場合には、単独で添加した場合と比べて、より安定に添加物が存在できると考えられる。これらの理由により、両者が相乗的に作用して、単独で用いた場合と比べて強度が大きく向上し、チタン酸アルミニウムが本来有する低熱膨張性を損なうことなく、高い機械的強度を有するものとなり、同時に熱分解耐性も向上したチタン酸アルミニウム焼結体が形成されるものと思われる。

また、本発明のハニカム担体がアルカリ成分を含む触媒に対して優れた耐食性を有する理由については、次のように推測される。まず、アルカリ長石を含有する原料混合物から焼成されたチタン酸アルミニウムからなるハニカム担体の場合には、チタン酸アルミニウムが生成する際にアルカリ長石に含まれるカリウム成分が既にチタン酸アルミニウムの結晶系外に存在している(結晶粒界に存在している)。このために、アルカリ成分を含む触媒が担持され、アルカリ成分がハニカム担体と接触してもハニカム担体に対してカリウムの浸透圧が低くなり、カリウムの担体への侵入を妨げる結果となるためと思われる。



一方、Mgを含むスピネル型構造の酸化物、又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物を含有する原料混合物から焼成されたチタン酸アルミニウムの場合には、塩基性の元素であるMg（アルカリ土類金属の一種）成分を含有することでチタン酸アルミニウムの焼結体の酸性度が下がるため、触媒中のアルカリ成分は塩基であり（アルカリ金属の一種）、その反応性が低下させられる結果によるためと思われる。

更に、アルカリ長石と、Mgを含むスピネル型構造の酸化物、又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物との両者を含有する原料混合物から焼成されたチタン酸アルミニウムの場合には、上記したメカニズムのいずれもが相乗的に機能するために、アルカリ成分に対する著しく優れた耐食性が奏されるものと思われる。

#### 図面の簡単な説明

図1：本発明の実施例1-1と比較例1-1の各焼結体についてのチタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率 $\alpha$ の経時変化を示す。

図2：本発明の実施例2-1、実施例2-2と比較例2-1の各焼結体についてのチタン酸アルミニウムの残存率 $\beta$ の経時変化を示す。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明では、上記ハニカム構造触媒担体の材質として、以下の（A）のチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体、又は（B）のチタン酸アルミニウム焼結体を使用される。

（A）：チタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体、

組成式： $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{(1+x)}O_5$ （式中、 $0 < x < 1$ ）で表わされるチタン酸アルミニウムマグネシウムにおけるMg、Al及びTiの金属成分比と同様の金属成分比率で、Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を含む混合物を酸化物換算量として100質量部、並びに組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石を1～10質量部含有

する原料混合物を1000～1700℃で焼成したチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体である。

原料として用いる上記Mg含有化合物、Al含有化合物、及びTi含有化合物としては、焼成によりチタン酸アルミニウムマグネシウムを合成できる成分であれば特に限定なく使用できる。Mg含有化合物、Al含有化合物、及びTi含有化合物としては、それぞれ別の化合物でなくてもよく、2種以上の金属成分を含む化合物であってもよい。これらの原料化合物は、通常、アルミナセラミックス、チタニアセラミックス、マグネシアセラミックス、チタン酸アルミニウムセラミックス、チタン酸マグネシウムセラミックス、スピネルセラミックス、チタン酸アルミニウムマグネシウムセラミックスなどの各種セラミックスの原料として用いられるもののうちから適宜選択して用いればよい。このような化合物の具体例としては、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $MgO$ などの酸化物、 $MgAl_2O_4$ 、 $Al_2TiO_5$ 、 $MgTi_2O_5$ 、MgとTiを含む各スピネル型構造体などの2種類以上の金属成分を含む複合酸化物、Al、Ti及びMgからなる群から選ばれた1種又は2種以上の金属成分を含む化合物（炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩など）などを例示できる。

Mg含有化合物、Al含有化合物、及びTi含有化合物の混合割合はこれらの化合物に含まれる金属成分の比率が、上記した組成式： $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{(1+x)}O_5$ （式中、 $0 < x < 1$ ）で表わされるチタン酸アルミニウムマグネシウムにおけるMg、Al及びTiの金属成分比と同様の比率、好ましくは同一の比率となるようにすればよい。このような割合で上記各化合物を混合して用いることによって、原料として用いた混合物における金属成分比と同様の金属成分比を有するチタン酸アルミニウムマグネシウムを得ることができる。

本発明のハニカム担体を得る場合、上記したMg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を含む混合物に対して、添加剤としてアルカリ長石を加えることが必要である。アルカリ長石は、チタン酸アルミニウムマグネシウムの焼結助剤であるとともに、チタン酸アルミニウムマグネシウムにSi成分を添加する役割を兼ねるものであり、組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ で表わされる。

式中、 $y$ は、 $0 \leq y \leq 1$ を満足し、 $0.1 \leq y \leq 1$ が好ましく、特に、 $0.15 \leq y \leq 0.85$ であるものが好ましい。この範囲の $y$ 値を有するアルカリ長石は融点が低く、チタン酸アルミニウムマグネシウムの焼結促進に特に有効である。

アルカリ長石の使用量は、原料として用いる、Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物の各化合物を酸化物に換算した合計値100質量部に対して1～10質量部程度とすればよく、好ましくは3～5質量部程度とするのが好適である。この場合の原料混合物を酸化物に換算した合計量とは、原料混合物中に含まれる水分や有機物を除去するための加熱処理を行った後、また、仮焼結を行った場合には、仮焼結後の本焼成前の質量とする。

Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を含む混合物にアルカリ長石を加えた原料混合物は、必要に応じて他の焼結助剤を加えて得られる焼結体の性質を改善できる。他の焼結助剤としては、例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ などが挙げられる。

上記の原料混合物は、十分に混合し、粉碎される。原料混合物の混合、粉碎については、特に限定的でなく既知の方法に従って行われる。例えば、ボールミル、媒体攪拌ミルなどを用いて行えばよい。原料混合物の粉碎の程度は、特に限定的でないが、平均粒子径が好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $1\sim5\text{ }\mu\text{m}$ が好適である。原料混合物は、二次粒子が形成されない範囲であればできるだけ小さい方が好適である。

原料混合物には、好ましくは、成形助剤を配合することができる。成形助剤としては、結合剤、造孔剤、離型剤、消泡剤、及び解こう剤などの既知のものが使用できる。結合剤としては、ポリビニルアルコール、マイクロワックスエマルジョン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどが好ましい。造孔剤としては、活性炭、コークス、ポリエチレン樹脂、でんぷん、黒鉛などが好ましい。離型剤としては、ステアリン酸エマルジョンなどが、消泡剤としては、 $n$ -オクチルアルコール、オクチルフェノキシエタノールなどが、解こう剤としては、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどが好ましい。

成形助剤の使用量については特に限定的ではないが、本発明の場合には、原料として用いるMg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物の各化合物を

酸化物に換算した合計量100質量部に対して、いずれも固形物換算でそれぞれ以下の範囲とするのが好適である。すなわち、結合剤を好ましくは0.2～0.6質量部程度、造孔剤を好ましくは20～50質量部程度、離型剤を好ましくは0.2～0.7質量部程度、消泡剤を好ましくは0.5～1.5質量部程度、及び解こう剤を好ましくは0.5～1.5質量部程度用いるのが好適である。

上記成形助剤を加えた原料混合物は混合、混練して押出し成形可能に可塑化したものを押出成形によりハニカム体に成形する。押出成形の方法については既知の方法が使用でき、ハニカムのセルの断面形状は、円形、楕円形、四角形、三角形のいずれでもよい。また、ハニカム体の全体の形態は円筒体、角筒体のいずれでもよい。成形されたハニカムは、好ましくは乾燥し、次いで1000～1700℃、好ましくは1250～1450℃にて焼成される。焼成雰囲気については特に限定がなく、通常採用されている空気中などの含酸素雰囲気が好ましい。焼成時間は、焼結が十分に進行するまで焼成すればよく、通常は1～20時間程度が採用される。

上記焼成の際の昇温速度や降温速度についても特に制限はなく、得られる焼結体にクラックなどが入らないような条件を適宜設定すればよい。例えば、原料混合物中に含まれる水分、結合剤などの成形助剤を十分に除去するために急激に昇温することなく、徐々に昇温することが好ましい。また、上記した焼成温度に加熱する前に、必要に応じて、好ましくは500～1000℃程度の温度範囲において、10～30時間程度の穏やかな昇温により仮焼結を行うことによって、チタン酸アルミニウムマグネシウムが形成する際に焼結体内の熱応力を緩和することができ、焼結体中のクラックの発生を抑制できる。

このようにして得られる焼結体は、組成式： $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{(1+x)}O_5$ （式中、 $0 < x < 1$ ）で表わされるチタン酸アルミニウムマグネシウムを基本成分として、アルカリ長石に含まれるSi成分がチタン酸アルミニウムマグネシウムの結晶格子中に固溶したものとなる。このような焼結体は、上記したように、高い耐熱性と耐熱衝撃性を有し、かつ結晶構造が安定化されていることにより、優れた機械的強度及び熱分解耐性を有する焼結体となる。

(B)：チタン酸アルミニウム焼結体

$TiO_2$ と $Al_2O_3$ とを前者／後者のモル比率として40～60／60～40で含むX成分を100質量部と、Y成分を1～10質量部と、を含有する原料混合物を1250～1700℃で焼成したチタン酸アルミニウム焼結体である。

上記の、チタン酸アルミニウムを形成する $TiO_2$ 及び $Al_2O_3$ としては、それぞれ、必ずしも純粋な $TiO_2$ 及び $Al_2O_3$ である必要はなく、焼成によりチタン酸アルミニウムを生成できる成分であれば特に限定はない。通常、アルミナセラミックス、チタニアセラミックス、チタン酸アルミニウムセラミックスなどの各種セラミックスの原料として用いられるもののなかから適宜選択して使用される。例えば、Al、Tiを金属成分に含む複合酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩なども使用できる。

$TiO_2$ 及び $Al_2O_3$ は、前者／後者のモル比率が40～60／60～40の割合で使用されるが、好ましくは45～50／55～50で使用される。特に上記の範囲内で、 $Al_2O_3$ ／ $TiO_2$ のモル比を1以上とすることによって焼結体の共晶点を避けることができる。本発明で $Al_2O_3$ と $TiO_2$ とは混合物として使用され、本発明では、まとめてX成分という場合がある。

本発明のハニカム担体の場合、上記したX成分に対して、添加剤として、Y成分を加えることが必要である。Y成分の1つである、アルカリ長石は、組成式：

$(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ で表わされるものが使用される。式中、yは、 $0 \leq y \leq 1$ を満足し、 $0.1 \leq y \leq 1$ が好ましく、特に、 $0.15 \leq y \leq 0.85$ であるものが好ましい。この範囲のy値を有するアルカリ長石は融点が低く、チタン酸アルミニウムの焼結促進に特に有効である。

別のY成分である、Mgを含むスピネル型構造の酸化物としては、例えば、 $MgAl_2O_4$ 、 $MgTi_2O_4$ を用いることができる。このようなスピネル型構造の酸化物としては、天然鉱物でもよく、またMgOと $Al_2O_3$ を含む物質、MgOと $TiO_2$ を含む物質又は該物質を焼成して得たスピネル型酸化物を用いてもよい。また、異なる種類のスピネル型構造を有する酸化物を2種以上混合して用いてもよい。また、MgO前駆体としては、焼成することによりMgOを形成するものであるならばいずれも使用でき、例えば、 $MgCO_3$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $MgSO_4$ 、又はその混合物などが挙げられる。

上記X成分とY成分との使用割合は重要であり、X成分に100質量部に対してY成分が1～10質量部とされる。なお、これは、X成分とY成分のそれぞれは、酸化物としての割合であり、酸化物以外の原料を使用した場合には、酸化物に換算した値とされる。X成分100質量部に対するY成分が、1質量部より小さい場合には、Y成分の添加効果が、焼結体の特性を改善できるまでには至らない。逆に、10質量部を越える場合にはチタン酸アルミニウム結晶へのSi又はMg元素の固溶限を大きく超えるため、過剰に添加された余剰成分が焼結体に単独の酸化物として存在し、特に熱膨張係数を大きくする結果を招くことになり不適当である。なかでも、X成分100質量部に対するY成分は、3～7質量部が好適である。

なお、本発明では、上記Y成分として、組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ で表わされるアルカリ長石と、Mgを含むスピネル型構造の酸化物及び／又はMgO若しくはその前駆体と、を併用し、その混合物を使用するのが好ましい。該混合物を使用した場合には、上記した相乗的な機能性の向上が得られる。上記アルカリ長石と、Mgを含むスピネル型構造の酸化物及び／又はMgO若しくはその前駆体と、の混合物は、前者／後者の質量比率が好ましくは、20～60／80～40、特に35～45／65～55とするのが好適である。上記範囲では、Si／Mgの割合が等モルで存在し、この範囲に含まれない場合には、チタン酸アルミニウムへのSiとMgの同時固溶による相乗効果が発揮されにくくなり好ましくない。

本発明では、上記のX成分及びY成分のほかに、必要に応じて他の焼結助剤を使用することができ、得られる焼結体の性質を改善できる。他の焼結助剤としては、例えば、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $Y_2O_3$ などが挙げられる。

上記のX成分及びY成分を含む原料混合物は、充分に混合し、粉砕される。原料混合物の混合、粉砕については、特に限定的でなく既知の方法に従って行われる。例えば、ボールミル、媒体攪拌ミルなどを用いて行えばよい。原料混合物の粉砕の程度は、特に限定的でないが、平均粒子径が好ましくは30μm以下、特に好ましくは8～15μmが好適である。これは、二次粒子が形成されない範囲であればできるだけ小さい方が好適である。

成形助剤の使用量については特に限定的ではないが、本発明の場合には、原料として用いるX成分、Y成分（酸化物として換算）の合計量100質量部に対して、いずれも固形物換算でそれぞれ以下の範囲とするのが好適である。すなわち、結合剤を好ましくは0.2～0.6質量部程度、造孔剤を好ましくは20～50質量部程度、離型剤を好ましくは0.2～0.7質量部程度、消泡剤を好ましくは0.5～1.5質量部程度、及び解こう剤を好ましくは0.5～1.5質量部程度用いるのが好適である。

上記成形助剤を加えた原料混合物は混合、混練して押出し成形可能に可塑化したものを押出成形によりハニカム体に成形する。押出成形の方法については既知の方法が使用でき、ハニカムのセルの断面形状は、円形、楕円形、四角形、三角形のいずれでもよい。また、ハニカム体の全体の形態は円筒体、角筒体のいずれでもよい。成形されたハニカムは、好ましくは乾燥し、次いで1250～1700℃、好ましくは1300～1450℃にて焼成される。焼成雰囲気については特に限定がなく、通常採用されている空気中などの含酸素雰囲気が好ましい。焼成時間は、焼結が十分に進行するまで焼成すればよく、通常は1～20時間程度が採用される。

上記焼成の際の昇温速度や降温速度についても特に制限はなく、得られる焼結体にクラックなどが入らないような条件を適宜設定すればよい。例えば、原料混合物中に含まれる水分、結合剤などの成形助剤を十分に除去するために急激に昇温することなく、徐々に昇温することが好ましい。また、上記した焼成温度に加熱する前に、必要に応じて、好ましくは500～1000℃程度の温度範囲において、10～30時間程度の穏やかな昇温により仮焼結を行うことによって、チタン酸アルミニウムが形成する際に、焼結体内の熱応力を緩和することができ、焼結体中のクラックの発生を抑制できる。

このようにして得られる焼結体は、X成分から形成されるチタン酸アルミニウムを基本成分として、Y成分である、アルカリ長石に含まれるSi成分や、Mgを含むスピネル型構造の酸化物、MgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物に由来するMg成分がチタン酸アルミニウムの結晶格子中に固溶したものとなる。このような焼結体は、上記したように、高い機械的強度と低熱膨

張係数を兼ね備え、しかも結晶構造が安定化されていることにより、優れた熱分解耐性を有する焼結体となる。

上記（Ａ）のチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体、又は（Ｂ）のチタン酸アルミニウム焼結体からなるハニカム体は、壁厚が例えば $0.05 \sim 0.6 \text{ mm}$ 、セル密度が例えば $15 \sim 124 \text{ セル}/\text{cm}^2$ の薄壁ハニカム構造を有する。そして、隔壁の気孔率は例えば $20 \sim 50 \%$ 、熱膨張係数は例えば $3.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 以下である。このハニカム体は、室温から $1600^\circ\text{C}$ 程度の高温下においてもチタン酸アルミニウムマグネシウム又はチタン酸アルミニウムの熱分解反応が抑制されて安定的に使用できる。

上記ハニカム体は、炭化水素、一酸化炭素、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ などの有害成分を含む各種の排ガス、特に、排ガス中に $\text{NO}_x$ が含まれる、自動車用の排ガスを浄化するための触媒の担体として使用される。特に、本発明のハニカム担体は、高温度においてアルカリに対して安定性を有するので、排ガス中に $\text{NO}_x$ が比較的高濃度で含まれる、燃料をエンジン内に直接噴射する方式又は燃料を稀薄燃焼させる方式の自動車の排ガスに対して有効である。

担体に対して担持させる触媒の種類としては、従来の炭化水素や一酸化炭素を除去する所謂三元触媒など既知の種々のものが使用できるが、本発明では、排ガス中の $\text{NO}_x$ を除去するためのアルカリ金属又はアルカリ土類金属成分を含む触媒に対して特に有効である。アルカリ金属又はアルカリ土類金属のなかでも、 $\text{NO}_x$ 除去に効果的であるカリウムやバリウム、特にカリウムを含む触媒に対して本発明の担体は有効である。

本発明のハニカム体に上記触媒を担持させる方法は既知の手段が採用される。触媒を担持させる場合、担持率を改善するために必要に応じて、比表面積の大きい材料、例えばアルミナやシリカを介在させることもできる。すなわち、ハニカム担体にアルミナやシリカを担持させ、該担持させたアルミナやシリカに触媒を担持することができる。触媒を担持したハニカム体は、適宜の保持材を使用して好ましくは缶体内に装備されて使用される。

実施例



以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定して解釈されるべきではないことはもちろんである。

#### 実施例 1-1

易焼結性  $\alpha$  型アルミナを 26.7 質量% (20 モル%)、アナターゼ型酸化チタンを 62.8 質量% (60 モル%)、及び天然鉱物として存在するペリクレーズ (pericrase) 型の酸化マグネシウムを 10.5 質量% (20 モル%) からなる混合物 100 質量部に対して、 $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{AlSi}_3\text{O}_8$  で表されるアルカリ長石を 4 質量部、バインダーとしてポリビニルアルコールを 0.25 質量部、解こう剤としてジエチルアミンを 1 質量部、消泡剤としてポリプロピレングリコール 0.5 質量部、及び造孔剤として、粒子径  $30\text{ }\mu\text{m}$  以下の活性炭 35 質量部を加えてボールミルで 3 時間混合後、 $120^\circ\text{C}$  の乾燥機で 12 時間以上乾燥させて原料粉末を得た。

得られた原料粉末を平均粒径  $5\text{ }\mu\text{m}$  程度に粉砕し、真空押出し成形機 (宮崎鉄工社製) を使用して押出し成形し、壁厚  $0.1\text{ mm}$ 、セル密度  $93\text{ セル}/\text{cm}^2$  の断面四角セル形状を有する直径:  $129\text{ mm}$ 、長さ:  $150\text{ mm}$  の円筒形のハニカム体を得た。このハニカム体を乾燥した後、 $1400^\circ\text{C}$  にて 4 時間大気中で焼成した。その後、放冷することにより焼結体を得た。

#### 比較例 1-1

アルカリ長石を使用しないほかは実施例 1-1 と全く同様にしてチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体からなるハニカム形状の焼結体を得た。

#### 比較例 1-2

ハニカム担体の材料として、コージェライト粉末 ( $2\text{ MgO} \cdot 2\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{ SiO}_2$ ) を使用し、これから既存の方法で実施することにより実施例 1-1 と同形状のハニカムを作製した。

#### [ハニカム焼結体についての特性試験]

上記の実施例 1-1、及び比較例 1-1、1-2 のハニカム焼結体について、気孔率 (%)、室温から  $800^\circ\text{C}$  における熱膨張係数 ( $\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ )、水中投下法による耐熱衝撃抵抗 ( $^\circ\text{C}$ )、軟化温度 ( $^\circ\text{C}$ )、及び圧縮強度 (MPa) を測定し、その結果を表 1-1 に示した。なお、気孔率は、JIS R1634、熱膨

張係数は、J I S R 1 6 1 8、耐熱衝撃抵抗は、J I S R 1 6 4 8、軟化温度は、J I S R 2 2 0 9、圧縮強度は、J I S R 1 6 0 8に準拠する方法で測定した。  
 なお、圧縮強度については、各ハニカム焼結体から、筒断面の縦、横のセル数がいずれも5セルで長さ方向が15mmの角筒状の検体を切り出し、これを（A）長さ軸方向（axial）、（B）垂直方向（tangential）、（C）長さ軸に45度の斜めの方向（diagonal）の3方向から測定した。

表1-1

	気孔率 (%)	熱膨張係数 ( $10^{-6}K^{-1}$ )	耐熱衝撃抵抗 ( $^{\circ}C$ )	軟化温度 ( $^{\circ}C$ )	圧縮強度 (MPa)		
					(A)	(B)	(C)
実施例 1-1	34	1.0	850	1580	>14	>3	>2
比較例 1-1	35	0.2	860	1600	>9	>1.5	>0.8
比較例 1-2	35	0.6	650	1320	>10	>1.3	>0.2

#### [熱分解耐性試験]

実施例1-1のハニカム担体からいずれも縦10mm×横10mm×長さ10mmの試験片を切り出し、1100℃の高温雰囲気中に保持し、チタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率 $\alpha$ (%)の経時変化を調べることにより熱分解耐性試験を行った。

なお、チタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率は、X線回折測定(XRD)のスペクトルから以下の方法により求めた。

まず、チタン酸アルミニウムマグネシウムが熱分解するときに $MgAl_2O_4$ （スピネル）と $TiO_2$ （ルチル）を生じるので、ルチルの(110)面の回折ピークの積分強度( $I_{TiO_2(110)}$ )とチタン酸アルミニウムマグネシウムの(023)面の回折ピークの積分強度( $I_{MAT(023)}$ )を用いてチタン酸アルミニウムマグネシウムのルチルに対する強度比Rを下記式より求めた。

$$R = I_{MAT(023)} / (I_{MAT(023)} + I_{TiO_2(110)})$$

更に、1100℃における熱処理を行う前の焼結体についても同様の方法でチタン酸アルミニウムマグネシウムのルチルに対する強度比 $R_0$ を求めた。次いで、

上記方法で求めた $R$ と $R_0$ を用いて、下記式よりチタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率 $\alpha$  (%)を求めた。

$$\alpha = (R/R_0) \times 100$$

実施例1-1と比較例1-1の各焼結体についてのチタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率 $\alpha$ の経時変化を図1にグラフとして示す。図1から明らかに、実施例1-1の焼結体は、比較例1-1の焼結体に比べてチタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率 $\alpha$ が長時間に渡って高く維持され、熱分解耐性に優れることがわかる。

#### [ハニカム体の耐アルカリ性試験]

自動車用排ガスの $\text{NO}_x$ の除去触媒であるカリウム含有触媒に対するハニカム体の耐食性を調べるために以下の試験を行った。なお、自動車用排ガスのハニカム担体の使用温度は、室温から850℃の範囲であり、また、カリウム含有触媒のカリウム濃度はそれほど高い濃度ではないが、本試験では、濃度1モル/リットルの硝酸カリウム水溶液に漬浸、乾燥した試験片を、温度900℃に保持された炉に長時間保持するという、厳しい条件での加速試験を行った。

#### [試験方法]

実施例1-1と比較例1-2のそれぞれのハニカム体から断面が30mm角で長さ50mmの試験片を切り出し、この試験片を濃度1モル/リットルの硝酸カリウム水溶液中に室温で1時間浸漬した。次いで、該試験片を70℃にて1時間乾燥させた。乾燥させたハニカム体を内径5cm、長さ42cmの管状炉に挿入し、該管状炉中に10%の水分を含む空気を25cc/分にて流入させながら、下記の条件にて所定の時間保持した。その後に管状炉から取り出したハニカム体についてXRD測定を行い、ハニカム体材料の変質について調べた。なお、管状炉中に流入させる10%の水分を含む空気は、60℃に制御された水槽に空気を通過させることにより調製した。試験の結果を表1-2に示す。

#### 保持条件

炉内温度：900℃、 炉の昇温、降温速度：100℃/時間

保持時間：50時間、100時間、150時間、200時間

表 1 - 2

	保 持 時 間			
	5 0 時間	1 0 0 時間	1 5 0 時間	2 0 0 時間
実施例 1-1 の ハニカム体	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
比較例 1-2 の ハニカム体	変化なし	$2\theta = 28^\circ$ 付近 に $\text{KAlSiO}_4$ のピークが見られ た。	$\text{KAlSiO}_4$ のピークに成長 が見られた。	$\text{KAlSiO}_4$ のピークに成長 が見られた。

表 1 - 2 の結果から明らかなように、実施例 1 - 1 のハニカム体は、比較例 1 - 2 のハニカム体に比較してカリウムに対して大きな耐食性を有することがわかる。

#### 実施例 2 - 1

易焼結性  $\alpha$  型アルミナを 56.1 質量% (50 モル%)、及びアナターゼ型酸化チタンを 43.9 質量% (50 モル%) からなる混合物 100 質量部に対して、添加剤として  $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{AlSi}_3\text{O}_8$  で表されるアルカリ長石を 4 質量部、バインダーとしてポリビニルアルコールを 0.25 質量部、解こう剤としてジエチルアミンを 1 質量部、消泡剤としてポリプロピレングリコール 0.5 質量部、更に造孔剤として、粒子径  $50 \sim 80 \mu\text{m}$  の活性炭 35 質量部を加えてボールミルで 3 時間混合後、 $120^\circ\text{C}$  の乾燥機で 12 時間以上乾燥させて原料粉末を得た。

得られた原料粉末を平均粒径  $5 \mu\text{m}$  程度に粉碎し、真空押出し成形機 (宮崎鉄工社製) を使用して押出し成形し、壁厚 0.1 mm、セル密度 93 セル/ $\text{cm}^2$  の断面四角セル形状を有する直径: 129 mm、長さ: 150 mm の円筒形のハニカム体を得た。このハニカム体を乾燥した後、 $1400^\circ\text{C}$  にて 4 時間大気中で焼成した。その後、放冷することによりハニカム体を得た。

#### 比較例 2 - 1

アルカリ長石を使用しないほかは実施例 2-1 と全く同様にしてチタン酸アルミニウム焼結体からなるハニカム担体を得た。

#### 比較例 2-2

コージェライト粉末 ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) を使用し、これから既存の方法で実施することにより実施例 2-1 と同形状のハニカム担体を作製した。

#### 実施例 2-2

易焼結性  $\alpha$  型アルミナを 56.1 質量% (50 モル%)、及びアナターゼ型酸化チタンを 43.9 質量% (50 モル%) からなる混合物 100 質量部に対して、添加剤として  $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{AlSi}_3\text{O}_8$  で表されるアルカリ長石を 4 質量部、化学式:  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  で表されるスピネル化合物を 6 質量部、バインダーとしてポリビニルアルコールを 0.25 質量部、解こう剤としてジエチルアミンを 1 質量部、消泡剤としてポリプロピレングリコール 0.5 質量部、更に造孔剤として、粒子径  $50 \sim 80 \mu\text{m}$  の活性炭 35 質量部を加えてボールミルで 3 時間混合後、 $120^\circ\text{C}$  の乾燥機で 12 時間以上乾燥させて原料粉末を得た。

得られた原料粉末を使用して、実施例 2-1 と同様にして粉碎、成形、乾燥、及び焼成を行うことによりハニカム担体を得た。

#### 実施例 2-3

易焼結性  $\alpha$  型アルミナを 56.1 質量% (50 モル%)、及びアナターゼ型酸化チタンを 43.9 質量% (50 モル%) からなる混合物 100 質量部に対して、添加剤として化学式:  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  で表されるスピネル化合物を 6 質量部、バインダーとしてポリビニルアルコールを 0.25 質量部、解こう剤としてジエチルアミンを 1 質量部、消泡剤としてポリプロピレングリコール 0.5 質量部、更に造孔剤として、粒子径  $50 \sim 80 \mu\text{m}$  の活性炭 35 質量部を加えてボールミルで 3 時間混合後、 $120^\circ\text{C}$  の乾燥機で 12 時間以上乾燥させて原料粉末を得た。

得られた原料粉末を使用して、実施例 2-1 と同様にして粉碎、成形、乾燥、及び焼成を行うことによりハニカム担体を得た。

[ハニカム焼結体についての特性試験]

上記の実施例 2-1、2-2、2-3、及び比較例 2-1、2-2 のハニカム焼結体について、気孔率（％）、室温から 800℃における熱膨張係数（ $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ）、水中投下法による耐熱衝撃抵抗（℃）、軟化温度（℃）、及び圧縮強度（MPa）を測定し、その結果を表 2-1 に示した。なお、気孔率は、JIS R 1634、熱膨張係数は、JIS R 1618、耐熱衝撃抵抗は、JIS R 1648、軟化温度は、JIS R 2209、圧縮強度は、JIS R 1608 に準拠する方法で測定した。なお、圧縮強度については、各ハニカム焼結体から、筒断面の縦、横のセル数がいずれも 5 セルで長さ方向が 15 mm の角筒状の検体を切り出し、これを（A）長さ軸方向（axial）、（B）垂直方向（tangential）、（C）長さ軸に 45 度の斜めの方向（diagonal）の 3 方向から測定した。

表 2-1

	気孔率 (%)	熱膨張係数 ( $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )	耐熱衝撃抵抗 (℃)	軟化温度 (℃)	圧縮強度 (MPa)		
					(A)	(B)	(C)
実施例 2-1	34	1.2	950	1670	>5.0	>2.5	>1.2
実施例 2-2	35	1.5	880	1620	>8.3	>5.1	>1.0
実施例 2-3	32	0.9	1220	1680	>4.3	>2.3	>1.0
比較例 2-1	30	0.8	980	1680	>0.4	>0.1	>0.1
比較例 2-2	35	0.6	650	1320	>10	>1.3	>0.2

表 2-1 からわかるように、実施例 2-1、2-2、2-3 のハニカム担体は、いずれも、実装に十分な圧縮強度を保持している。比較例 2-1 は実装には不十分な低強度であり、比較例 2-2 は、軟化温度が低く、耐熱性に劣る。

#### [熱分解耐性試験]

実施例 2-1、2-2 及び、比較例 2-1 のハニカム担体からいずれも縦 10 mm×横 10 mm×長さ 10 mm の試験片を切り出し、1000℃の高温雰囲気中に保持し、チタン酸アルミニウムの残存率  $\beta$ （％）の経時変化を調べることで熱分解耐性試験を行った。

なお、チタン酸アルミニウムの残存率は X 線回折測定（XRD）のスペクトルから以下の方法により求めた。

まず、チタン酸アルミニウムが熱分解するときに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ （コランダム）と $\text{TiO}_2$ （ルチル）を生じるので、ルチルの（110）面の回折ピークの積分強度（ $I_{\text{TiO}_2(110)}$ ）とチタン酸アルミニウムの（023）面の回折ピークの積分強度（ $I_{\text{AT}(023)}$ ）を用いてチタン酸アルミニウムのルチルに対する強度比 $r$ を下記式より求めた。

$$r = I_{\text{AT}(023)} / (I_{\text{AT}(023)} + I_{\text{TiO}_2(110)})$$

更に、1000℃における熱処理を行う前の焼結体についても同様の方法でチタン酸アルミニウムのルチルに対する強度比 $r_0$ を求めた。次いで、上記方法で求めた $r$ と $r_0$ を用いて、下記式よりチタン酸アルミニウムの残存率 $\beta$ （%）を求めた。

$$\beta = (r / r_0) \times 100$$

実施例2-1、2-2、及び比較例2-1の各ハニカム形状の焼結体について、チタン酸アルミニウムの残存率 $\beta$ の経時変化を図2にグラフとして示す。図2から明らかなように、実施例2-1、2-2が比較例2-1よりも残存率が長時間に渡って高く維持され、熱分解耐性に優れることがわかる。更に、図2の100時間経過後の実施例2-1の残存率がやや低くなっているが、実施例2-2のものは、依然、残存率が高く維持されており、実施例2-1よりも熱分解耐性が更に優れていることがわかる。

#### [ハニカム担体の耐アルカリ性試験]

自動車用排ガスの $\text{NO}_x$ の除去触媒であるカリウム含有触媒に対するハニカム体の耐食性を調べるために以下の試験を行った。なお、自動車用排ガスのハニカム担体の使用温度は、室温から850℃の範囲であり、また、カリウム含有触媒のカリウム濃度はそれほど高い濃度ではないが、本試験では、濃度1モル／リットルの硝酸カリウム水溶液に漬浸、乾燥した試験片を、温度900℃に保持された炉に長時間保持するという、厳しい条件での加速試験を行った。

#### [試験方法]

実施例2-1、実施例2-2、及び比較例2-2のそれぞれのハニカム体から断面が30mm角で長さ50mmの試験片を切り出し、この試験片を濃度1モル／リットルの硝酸カリウム水溶液中に室温で1時間浸漬した。次いで、該試験片

を70℃にて1時間乾燥させた。乾燥させたハニカム体を内径5cm、長さ42cmの管状炉に挿入し、該管状炉中に10%の水分を含む空気を25cc/分にて流入させながら、下記の条件にて所定の時間保持した。その後に管状炉から取り出したハニカム体についてXRD測定を行い、ハニカム体材料の変質について調べた。なお、管状炉中に流入させる10%の水分を含む空気は、60℃に制御された水槽に空気を通過させることにより調製した。試験の結果を表2-2に示す。

保持条件

炉内温度 : 900℃、炉の昇温、降温速度 : 100℃/時間

保持時間 : 50時間、100時間、150時間、200時間

表2-2

ハニカム体	保 持 時 間			
	50時間	100時間	150時間	200時間
実施例 2-1	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
実施例 2-2	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
比較例 2-2	変化なし	2θ=28° 付近にKAlSiO <sub>4</sub> のピークが見られた。	KAlSiO <sub>4</sub> のピークに成長が見られた。	KAlSiO <sub>4</sub> のピークに成長が見られた。

表2-2の結果から明らかなように、実施例2-1、実施例2-2のハニカム担体は、いずれもアルカリに対する耐食性に優れている。



## 請求の範囲

1. 排ガスを浄化させる触媒を担持するためのハニカム担体であって、該ハニカム担体の材質が、組成式： $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{(1+x)}O_5$ （式中、 $0 < x < 1$ ）で表わされるチタン酸アルミニウムマグネシウムにおけるMg、Al及びTiの金属成分比と同様の金属成分比率で含む、Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を含む混合物を酸化物換算量として100質量部と、組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石1～10質量部とを含有する混合物を1000～1700℃で焼成したチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体であることを特徴とする排ガス浄化触媒用ハニカム担体。

2. 排ガスを浄化させる触媒を担持するためのハニカム担体であって、該ハニカム担体の材質が、 $TiO_2$ と $Al_2O_3$ とを前者／後者のモル比率として40～60／60～40で含む混合物（X成分という）100質量部と、組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石、Mgを含むスピネル型構造の酸化物、又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物（Y成分という）を1～10質量部と、を含有する原料混合物を1250～1700℃で焼成したチタン酸アルミニウム焼結体であることを特徴とする排ガス浄化触媒用ハニカム担体。

3. Y成分が、 $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石と、Mgを含むスピネル型構造の酸化物及び／又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物と、の混合物である請求項2に記載の排ガス浄化触媒用ハニカム担体。

4. ハニカム担体が、壁厚0.05～0.6mm、セル密度15～124セル／ $cm^2$ を有し、かつ隔壁の気孔率が20～50%、熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ 以下である請求項1～3のいずれかに記載の排ガス浄化触媒用ハニカム担体。

5. 前記触媒が、排ガス中の $\text{NO}_x$ を除去するためのアルカリ金属又はアルカリ土類金属成分を含む請求項1～4のいずれかに記載の排ガス浄化触媒用ハニカム担体。

6. 排ガスが、燃料をエンジン内に直接噴射する方式又は燃料を稀薄燃焼させる方式の自動車の排ガスである請求項1～5のいずれかに記載の排ガス浄化触媒用ハニカム担体。

7. 組成式： $\text{Mg}_x\text{Al}_{2(1-x)}\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_5$ （式中、 $0 < x < 1$ ）で表わされるチタン酸アルミニウムマグネシウムにおける $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 及び $\text{Ti}$ の金属成分比と同様の金属成分比率で含む、 $\text{Mg}$ 含有化合物、 $\text{Al}$ 含有化合物及び $\text{Ti}$ 含有化合物を含む混合物を酸化物換算量として100質量部、並びに組成式： $(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石を1～10質量部含有する原料混合物を調製し、該原料混合物に成形助剤を加えて混練して押出成形可能に可塑化し、ハニカム体に押出成形後、 $1000 \sim 1700^\circ\text{C}$ にて焼成することを特徴とする排ガス浄化触媒用ハニカム担体の製造方法。

8.  $\text{TiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ とを前者／後者のモル比率として40～60／60～40で含む混合物（X成分という）100質量部と、組成式： $(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石、 $\text{Mg}$ を含むスピネル型構造の酸化物、又は $\text{MgO}$ 若しくは焼成により $\text{MgO}$ に転化する $\text{Mg}$ 含有化合物（Y成分という）1～10質量部と、を含有する混合物を調製し、該混合物に成形助剤を加えて混練して押出成形可能に可塑化し、ハニカム体に押出成形後、 $1250 \sim 1700^\circ\text{C}$ にて焼成することを特徴とする排ガス浄化触媒用ハニカム担体の製造方法。

9. 前記原料混合物に含まれる各成分の平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下である請求項7又は8に記載の排ガス浄化触媒用ハニカム担体の製造方法。

10. 排ガスを浄化させる触媒を担持したハニカム担体に排ガスを接触させる排ガスの浄化方法であって、該ハニカム担体の材質が、組成式： $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{1+x}O_5$ （式中、 $0 < x < 1$ ）で表わされるチタン酸アルミニウムマグネシウムにおけるMg、Al及びTiの金属成分比と同様の金属成分比率で含む、Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を含む混合物を酸化物換算量として100質量部と、組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石1～10質量部とを含有する混合物を1000～1700℃で焼成したチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体であることを特徴とする排ガスの浄化方法。

11. 排ガスを浄化させる触媒を担持したハニカム担体に排ガスを接触させる排ガスの浄化方法であって、該ハニカム担体の材質が、 $TiO_2$ と $Al_2O_3$ とを前者／後者のモル比率として40～60／60～40で含む混合物（X成分という）100質量部と、組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石、Mgを含むスピネル型構造の酸化物、又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物（Y成分という）1～10質量部と、を含有する原料混合物を1250～1700℃で焼成したチタン酸アルミニウム焼結体であることを特徴とする排ガスの浄化方法。

1 / 1

図 1

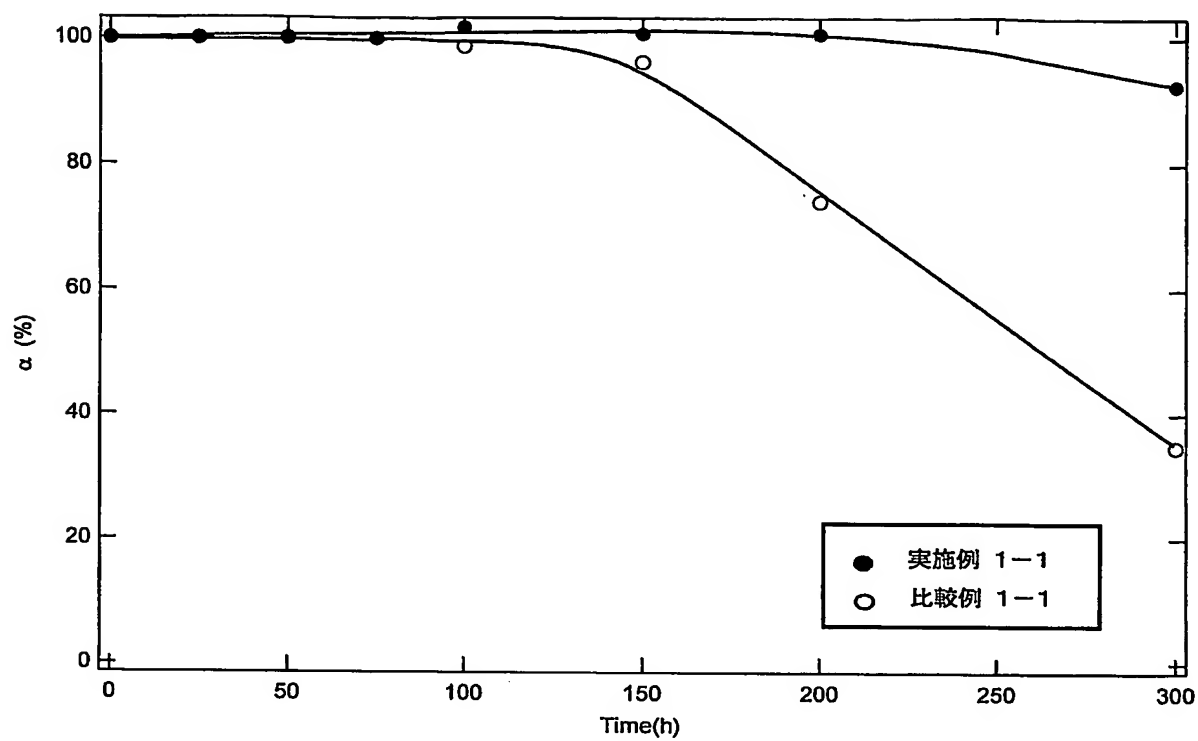
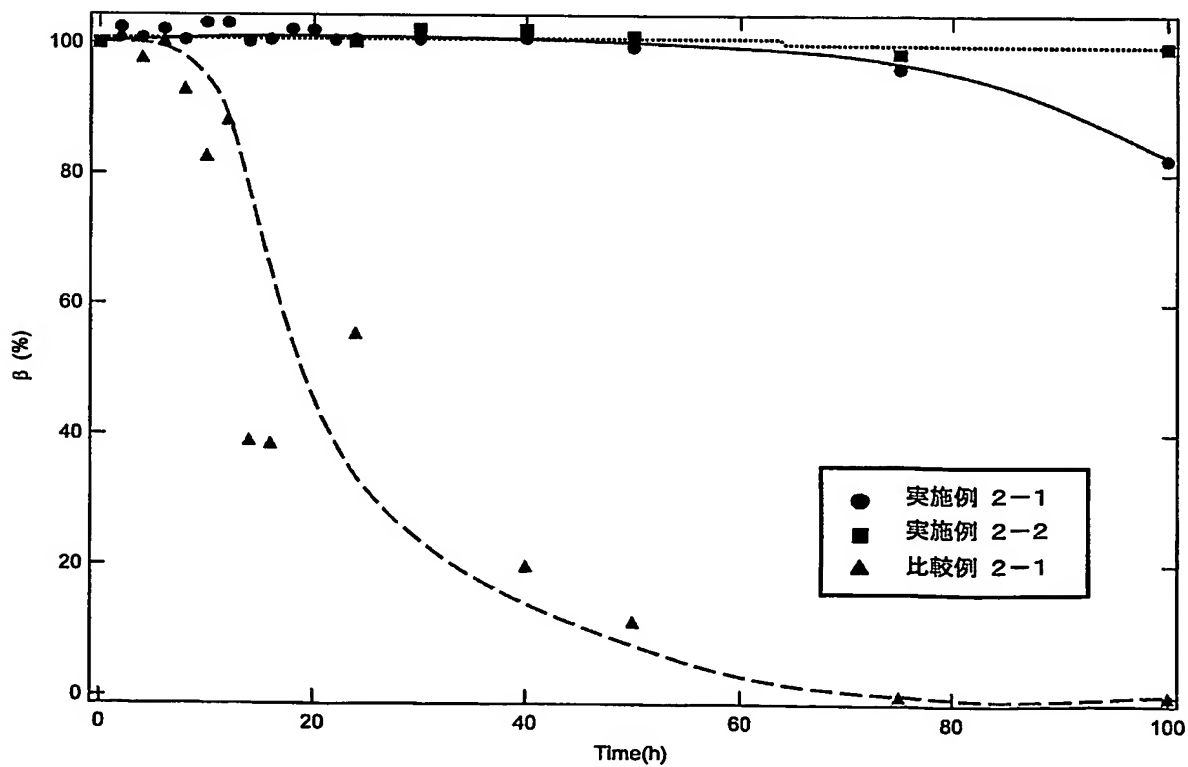


図 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011203

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/478, B01J35/04, B01D53/94

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/478, 38/00, B28B3/20-3/26, B01D39/20, B01J35/04, F01N3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 8-290963 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 05 November, 1996 (05.11.96), Full text; all drawings (Family: none)	2, 4-6, 8, 9 3, 11 1, 7, 10
Y A	JP 2002-145659 A (Tsutomu FUKUDA), 22 May, 2002 (22.05.02), Abstract (Family: none)	2-6, 8, 9, 11 1, 7, 10
Y	JP 2-311361 A (Toyota Motor Corp.), 26 December, 1990 (26.12.90), Full text (Family: none)	2-6, 8, 9, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 October, 2004 (22.10.04)

Date of mailing of the international search report  
09 November, 2004 (09.11.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011203

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 62-40061 B2 (Asahi Glass Co., Ltd.), 26 August, 1987 (26.08.87), Full text & US 4327188 A	2-6, 8, 9, 11 1, 7, 10
P, A	JP 3489030 B2 (Tsutomu FUKUDA), 19 January, 2004 (19.01.04), Full text (Family: none)	2-6, 8, 9, 11

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C04B 35/478 B01J 35/04 B01D 53/94

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C04B 35/478 38/00 B28B 3/20-3/26  
B01D 39/20 B01J 35/04 F01N 3/28

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 8-290963 A (松下電器産業株式会社) 1996. 11. 05, 全文, 全図 (ファミリーなし)	2, 4-6, 8, 9 3, 11 1, 7, 10
Y A	JP 2002-145659 A (福田 勉) 2002. 05. 22, 要約 (ファミリーなし)	2-6, 8, 9, 11 1, 7, 10
Y	JP 2-311361 A (トヨタ自動車株式会社) 1990. 12. 26, 全文 (ファミリーなし)	2-6, 8, 9, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 10. 2004

国際調査報告の発送日

09.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大橋 賢一

4 T 8825

電話番号 03-3581-1101 内線 6791

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 62-40061 B2 (旭硝子株式会社) 1987. 08. 26; 全文 & US 4327188 A	2-6, 8, 9, 11 1, 7, 10
PA	JP 3489030 B2 (福田 勉) 2004. 01. 19, 全文 (ファミリーなし)	2-6, 8, 9, 11